

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-309770

(43)Date of publication of application : 24.11.1998

(51)Int.Cl.

B32B 7/02
B32B 9/00
B32B 27/16
B32B 27/18
B32B 27/30
C08F 20/20
C08F 20/38
C08F290/06
C08F299/02
G02F 1/1343
H01B 5/14
// G02F 1/135

(21)Application number : 09-124133

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 14.05.1997

(72)Inventor : SAKAI AKIHIKO
KUBOTA TETSUYA
OKAWARA CHIHARU

(30)Priority

Priority number : 08138210
09 56008

Priority date : 31.05.1996
11.03.1997

Priority country : JP
JP

(54) TRANSPARENT CONDUCTIVE SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sheet having excellent resistance to chemicals, and gas barrier properties, and rigidity equal to glass base for enabling applications in STN liquid crystal panels, where specially fine surface uniformity is required, by laminating a gas-barrier film composed of inorganic oxide, and a conductive film to a curable resin sheet.

SOLUTION: A curable resin for forming curable resin sheet, which composes a main construction layer of a transparent conductive sheet, is a resin cured by irradiation of heat or ultraviolet light. An example of thermoset resin can be maleimide resin, etc., and photo-setting resin can be radical polymer composed of (meta-) acrylate compound. Conductive substance for forming a conductive film, which is the second essential construction layer of the transparent conductive sheet, can be indium oxide, tin oxide, gold, silver, or copper, or a mixture composed of two or more of them. And inorganic oxide for forming a gas-barrier film, which is the third essential construction layer, can be aluminum oxide, zinc oxide or the like.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.06.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3509468

[Date of registration]

09.01.2004

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-309770

(43) 公開日 平成10年(1998)11月24日

(51) Int.Cl.⁸

B 3 2 B 7/02

9/00

27/16

27/18

27/30

識別記号

1 0 4

F I

B 3 2 B 7/02

9/00

27/16

27/18

27/30

1 0 4

A

J

A

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-124133

(22) 出願日 平成9年(1997)5月14日

(31) 優先権主張番号 特願平8-138210

(32) 優先日 平8(1996)5月31日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平9-56008

(32) 優先日 平9(1997)3月11日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 坂井 昭彦

茨城県牛久市東猪穴町1000番地 三菱化学

株式会社筑波事業所内

(72) 発明者 久保田 哲哉

茨城県牛久市東猪穴町1000番地 三菱化学

株式会社筑波事業所内

(72) 発明者 大川原 千春

茨城県牛久市東猪穴町1000番地 三菱化学

株式会社筑波事業所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 晴司

(54) 【発明の名称】 透明導電性シート

(57) 【要約】

【課題】 剛性、ガスバリア性、耐薬品性等に優れ、液晶ディスプレイ等の表示素子や太陽電池変換素子等のシート部品としての使用が期待できる透明導電性シートを提供する。

【解決手段】 硬化性樹脂シートに、無機酸化物から成るガスバリア膜と導電膜とを積層してなる透明導電性シート。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 硬化性樹脂シートに、無機酸化物から成るガスバリア膜と導電膜とを積層してなる透明導電性シート。

【請求項2】 硬化性樹脂シートと導電膜との間にガスバリア膜を形成してなる請求項1の透明導電性シート。

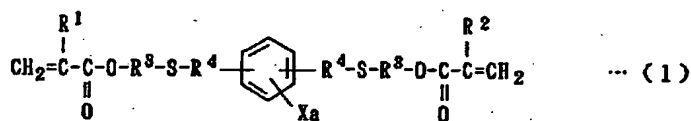
【請求項3】 ガスバリア膜と導電膜との間に硬化性樹脂シートを形成してなる請求項1の透明導電性シート。

【請求項4】 アンカーコート処理したプラスチックフィルム面に、無機酸化物から成るガスバリア膜を形成してなる請求項1ないし3のいずれかの透明導電性シート。

【請求項5】 ガスバリア膜を構成する粒子の平均粒子径が20nm以下である請求項1ないし4のいずれかの透明導電性シート。

【請求項6】 ガスバリア膜を構成する粒子の平均偏平率が0.15以下である請求項1ないし5のいずれかの透明導電性シート。

【請求項7】 透明導電性シートの厚さが0.1～2. *



〔式(1)中、R¹及びR²は、互に異っていてもよく、水素原子又はメチル基を示す。R³及びR⁴は、互に異っていてもよく、炭素鎖中に酸素原子及び／又は硫黄原子を有していてもよい炭素数1～6の炭化水素基を示す。Xはハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基及※

* 0mmである請求項1ないし6のいずれかの透明導電性シート。

【請求項8】 550nmでの光線透過率が75%以上である請求項1ないし7のいずれかの透明導電性シート。

【請求項9】 ガスバリア膜の厚さが5～50nmである請求項1ないし8のいずれかの透明導電性シート。

【請求項10】 導電膜がインジウムスズオキサイドである請求項1ないし9のいずれかの透明導電性シート。

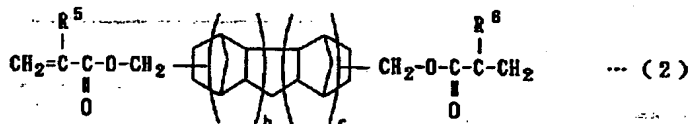
【請求項11】 ガスバリア膜の無機酸化物が酸化珪素及び／又は酸化酸化アルミニウムである請求項1ないし10のいずれかの透明導電性シート。

【請求項12】 硬化性樹脂シートが下式(1)及び(2)より選ばれた少なくとも1種のビス(メタ)アクリレートを含んでなる組成物を活性エネルギー線により硬化させて成形したシートである請求項1ないし11のいずれかの透明導電性シート。

【化1】

※び炭素数1～6のアルコキシ基から選ばれた置換基を示し、aは0～4の整数を示す。但しaが2以上の整数の場合には、複数のXは互に異っていてもよい。〕

【化2】



〔式(2)中、R⁵及びR⁶は、互に異っていてもよく、水素原子又はメチル基を示す。bは1又は2を示し、cは0又は1を示す。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶ディスプレイ等の表示素子や太陽電池変換素子等に使用される透明導電シートに関する。

【0002】

【従来の技術】エレクトロニクス技術の急速な進歩に伴い、特に液晶表示板、太陽電池変換素子等、光エレクトロニクス分野は拡大している。一般的に、光エレクトロニクス素子は、素子を、透明導電層を有するガラス基板上に形成することにより各種用途に供されている。しかし、ガラスは重量が大きく、可搬型装置に組み込んだ場

合は、ガラスの大きな比重のため機器の重量が大きくなるという問題がある。そのため、軽量化が強く望まれており、ガラス基板に代え、プラスチックシートが使用されつつある。

【0003】しかしながら、光エレクトロニクス素子を形成させるプロセスで必要とされる温度は、近年の技術開発により低下してきているものの150℃程度の耐熱性が必要となる。そのため、耐熱性高分子として知られているポリアリレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート等のフィルムが基板として採用されてきている。しかしながら現状のこれらフィルム基板は、厚さが0.1mm程度であるので、従来のガラス基板に比べて剛性に欠け、従来のガラス基板を使用した液晶ディスプレイのプロセスでは製造できないという問題がある。

【0004】そこで、剛性を付与するため、フィルムの

(3)

3
膜厚化が考えられるが、溶媒キャスト法では、発泡、平面性の低下、残留溶媒の問題のため現実的には厚さ200 μm 程度の製造が限界であり、また、液晶素子への応用のためにはシート基板の複屈折率が20nm以下、好ましくは、10nm以下であることが必要であるが、プラスチック成形の際、分子配向を受けやすく低複屈折の成形体を製造するのは困難であり、一般的な押出シートでは、現実的には100 μm 程度が製造限界となっているのが現状である。

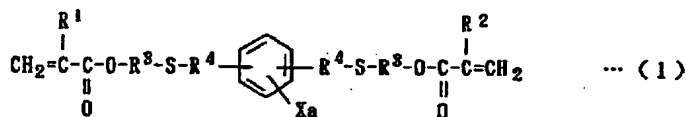
【0005】特開平7-36023号公報には、複屈折率の小さいシートを2層積層した光学プラスチックシートが提案されている。これらは熱可塑性樹脂のため、剛性が小さく、また耐薬品性についても大きく劣ってしまうという欠点があった。また、このような光学プラスチックシート上に導電性を付与したものは光エレクトロニクス素子とする段階で、導電性薄膜のエッチング工程、保護コートのための溶剤塗布工程、洗浄工程等が必要となるが、シート自体耐薬品性が劣るため、表面に耐薬品性のある薄膜を付与して導電膜を形成するという必要がある。

【0006】一方、特開平6-116406号公報には、光学用フィルムとして基材フィルムの表面層に硬化性樹脂をコートしたものが提案されている。しかしながら、かかるフィルムも基板洗浄時にシート側面から溶剤により膨潤、溶解されるため結果として、耐薬品性に劣り、また、基板の剛性も十分なものではないという問題がある。

【0007】更に、以上のようなガラス基板に代わるプラスチックシートを、液晶表示素子、太陽電池、電磁波シールド、EL用基板、カラーフィルター等で使用する場合、特に高度なガスバリア性が要求されることが多い。しかしながら、かかるガスバリア性についての検討は十分ではなく、新たにガスバリア層を設けても必要以上に層が厚くなる傾向があり、その結果として、該層のクラック発生、密着性低下、透明性、外観の低下、シートのカール等の問題が生じたり、また、コスト高にもなり、実用性の面でなお十分でない。また、ガスバリア層の厚さを厚くしても、酸素ガスバリア性及び水蒸気バリア性の向上には限度があり、同じ厚みでも更に高度なガスバリア性を有するシートが望まれる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記事情に鑑み液晶素子、太陽電池基板の製造プロセスなどにおい*



〔式(1)中、 R^1 及び R^2 は、互に異っていてもよく、水素原子又はメチル基を示す。 R^3 は炭素鎖中に酸素原子及び/又は硫黄原子を有していてもよい炭素数1

4
*て、必要となる耐薬品性、ガスバリア性に優れ、また、ガラス基板と同等な剛性を有しており、従来のガラス基板を使用した液晶ディスプレイのプロセスと共用又は互換性を持つことができ、TN液晶表示パネルはもとより、特に微細な表面の均一さが要求されるSTN液晶表示パネルに使用できるような透明導電性シートを提供する。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための本願発明は、硬化性樹脂シートに、無機酸化物から成るガスバリア膜と導電膜とを積層してなる透明導電性シートに存する。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の透明導電性シートの主要構成層である硬化性樹脂シートを形成する硬化性樹脂とは、熱や紫外線等の照射によって硬化する樹脂である。熱硬化性樹脂としては、マレイミド樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、フェノキシエーテル樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂等が例示される。また、光硬化性樹脂としては、(メタ)アクリレート系化合物のラジカル重合物、ポリエン-ポリチオール系化合物の付加重合物、エポキシ系、ビニルエーテル系あるいは環状エーテル系化合物のカチオン重合物などが例示されるが、好ましくは(メタ)アクリレート系化合物のラジカル重合物である。

【0011】(メタ)アクリレート系化合物のラジカル重合物としては、ラジカル反応性不飽和化合物を有するアクリレート化合物よりなる樹脂組成物、このアクリレート化合物とチオール基を有するメルカプト化合物よりなる樹脂組成物、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート等のオリゴマーを多官能アクリレートモノマーに溶解せしめた樹脂組成物等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。このうち、式(1)で示される含イオウビス(メタ)アクリレート及び式(2)で示される脂環骨格ビス(メタ)アクリレートより選ばれる少なくとも1種のビス(メタ)アクリレートよりなる組成物が耐薬品性、剛性等の面で好ましい。なお「(メタ)アクリレート」は、アクリレートないしメタクリレートを総称するものである。

【0012】

【化3】

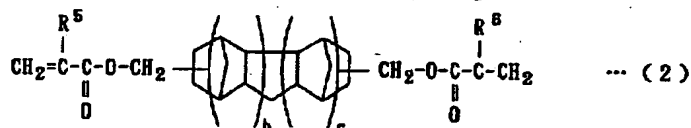
～6の炭化水素基、好ましくは炭素数2～4のアルキレン基を示す。 R^4 は炭素鎖中に酸素原子及び/又は硫黄原子を有していてもよい炭素数1～6の炭化水素基、好

(4)

5

ましくは炭素数1～3のアルキレン基を示す。Xはハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を示し、aは0～4の整数を示す。但しaが2以上の整数の場合には、複数のXは互に異っていてもよい。]

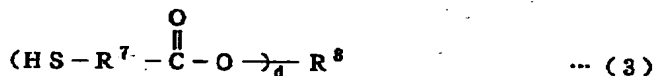
【0013】式(1)で示される化合物のいくつかを例示すれば、次の通りである。p-ビス(β-メタクリロイルオキシエチルチオメチル)ベンゼン、p-ビス(β-アクリロイルオキシエチルチオメチル)ベンゼン、m-ビス(β-メタクリロイルオキシエチルチオメチル)ベンゼン、m-ビス(β-アクリロイルオキシエチルチオ



【0015】[式(2)中、R⁵及びR⁶は、互に異っていてもよく、水素原子又はメチル基を示す。bは1又は2を示し、cは0又は1を示す。]

式(2)で示される化合物のいくつかを例示すれば、次の通りである。ビス(オキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=ジアクリレート、ビス(オキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=ジメタクリレート、ビス(オキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=アクリレートメタクリレート、ビス(オキシメチル)ペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]ペンタデカン=ジアクリレート、ビス(オキシメチル)ペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]ペンタデカン=ジメタクリレート、ビス(オキシメチル)ペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]ペンタデカン=アクリレートメタクリレート。これらの化合物は、例えば、特開昭62-225508号公報に開示されている方法で合成することができる。

【0016】以上の式(1)及び式(2)で示される(メタ)アクリレートは、単独もしくは2種以上を併用して用いることができる。式(1)の化合物を単独で用いる場合、得られる光硬化性樹脂シートの屈折率は、ナ※



[式(3)中、複数のR⁷は互に異っていてもよく、それぞれメチレン基又はエチレン基を示す。R⁸は炭素鎖中に酸素原子及び/又は硫黄原子を含んでいてもよい炭素数2～15、好ましくは2～6の炭化水素残基を示す。dは2～6の整数を示す。]

【0019】すなわち、式(3)で示される化合物は、チオグリコール酸又はチオプロピオン酸とポリオールとのジエステル～ヘキサエステルである。そのいくつかを例示すると、ペンタエリスリトールテトラキス(β-チ

6

※オメチル)ベンゼン、p-ビス(β-メタクリロイルオキシエチルチオメチル)ベンゼン、p-ビス(β-メタクリロイルオキシエチルチオエチルチオメチル)ベンゼン、p-ビス(β-メタクリロイルオキシエチルチオメチル)テトラブロムベンゼン、m-ビス(β-メタクリロイルオキシエチルチオメチル)テトラクロロベンゼン。これらの化合物は、例えば、特開昭62-195357号公報に開示されている方法で合成することができる。

【0014】

【化4】

※トリウムD線(589.3nm)において室温で1.54～1.65となり、高屈折率を有する。また、式(2)の化合物を単独で用いる場合は、得られるシートの屈折率は1.47～1.51となり比較的低い屈折率となる。従って、式(1)及び式(2)で示される化合物を2種以上併用することにより、1.47～1.65の間で所望の屈折率を有する低複屈折シートを得ることができる。

【0017】硬化性樹脂シートは、上記ビス(メタ)アクリレートを、単独で重合させて使用することができるが、下記の式(3)、(4)及び(5)で示される分子内に2個以上のチオール基を有するメルカプト化合物より選ばれる少なくとも1種のメルカプト化合物をビス(メタ)アクリレート80～99.1重量部に対して、通常0.1～20重量部、好ましくは1～15重量部、特に好ましくは5～10重量部配合することにより複屈折の低減、適度の靱性を付与することができる。メルカプト化合物が20重量部を超えると硬化樹脂の耐熱性が低くなるので好ましくない。

【0018】

【化5】

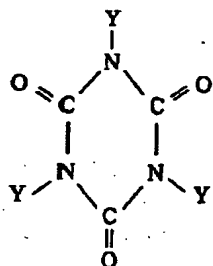
オプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(チオグリコレート)、トリメチロールプロパントリス(β-チオプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(チオグリコレート)、ジエチレングリコールビス(β-チオプロピオネート)、ジエチレングリコールビス(チオグリコレート)、トリエチレングリコールビス(β-チオプロピオネート)、トリエチレングリコールビス(チオグリコレート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(β-チオプロピオネート)、ジペンタエリ

(5)

スリトールヘキサキス (チオグリコレート) などが挙げられる。

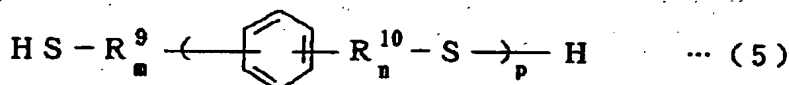
【0020】

【化6】



... (4)

【0021】【式(4)中、Yは互に異っていてもよく、HS-(CH₂)_e-(CO)(OCH₂-CH₂)_f-(CH₂)_g-を示す。但しeは1~4の整*



【0023】【式(5)中、R⁹及びR¹⁰は、互に異っていてもよく、炭素数1~3の炭化水素基を示す。m及びnはそれぞれ0又は1を示す。pは1又は2を示す。】

すなわち、式(5)の化合物はα、ω-SH基含有化合物である。そのいくつかを例示すると、ベンゼンジメルカプタン、キシリレンジメルカプタン、4, 4'-ジメルカプトジフェニルスルフィドなどが挙げられる。

【0024】また、以上の光硬化性樹脂の重合の際に用いる他の単量体としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、メタクリロイルオキシメチルテトラシクロドデカン、メタクリロイルオキシメチルテトラシクロドデセン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、2, 2-ビス[4-(β-メタクリロイルオキシエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2'-ビス[4-(β-メタクリロイルオキシエトキシ)シクロヘキシル]プロパン、1, 4-ビス(メタクリロイルオキシメチル)シクロヘキサン、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート化合物、スチレン、クロルスチレン、ジビニルベンゼン、α-メチルスチレン等の核及び(又は)側鎖置換及び非置換スチレンなどが挙げられる。これらの他の単量体の中でもメタクリロイルオキシメチルシクロドデカン、2, 2-ビス[4-(β-メタクリロイルオキシエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(β-メタクリロイルオキシエトキシ)シクロヘキシル]プロパン、1, 4-ビス(メタクリロイルオキシメチル)シクロヘキサン、及びこれらの混合物が特に好ましい。更に、これらには少量の酸化防止剤、紫外線吸収剤、染

8

*数、fは1~4の整数、gは0~2の整数をそれぞれ示す。】

すなわち、式(4)の化合物はω-SH基含有トリインシアヌレートである。そのいくつかを例示すると、トリス[2-(β-チオプロピオニルオキシ)エチル]インシアヌレート、トリス[2-(チオグリコニルオキシエチル)インシアヌレート、トリス[2-(β-チオプロピオニルオキシエトキシ)エチル]インシアヌレート、トリス[2-(チオグリコニルオキシエトキシエチル)インシアヌレート、トリス[3-(β-チオプロピオニルオキシ)プロピル]インシアヌレート、トリス[3-(チオグリコニルオキシプロピル)インシアヌレートなどが挙げられる。

【0022】

【化7】

顔料、充填剤等を含んでいてもよい。

【0025】以上のようなビス(メタ)アクリレート又はビス(メタ)アクリレートとメルカプト化合物との混合物は、紫外線等の活性エネルギー線によりラジカルを発生する光重合開始剤を添加する公知のラジカル重合により硬化させる。その際に用いる光重合開始剤としては、例えばベンゾフェノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 6-ジメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド等が挙げられる。好ましい光重合開始剤としては、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ベンゾフェノンである。これら光重合開始剤は2種以上を併用してもよい。

【0026】光重合開始剤の添加量は、モノマー100重量部に対し、通常0.01~1重量部、好ましくは0.02~0.3重量部である。光重合開始剤の添加量が多すぎると、重合が急激に進行し複屈折の増大をもたらすだけでなく色相も悪化する。また少なすぎると組成物を十分に硬化させることができなくなる。照射する活性エネルギー線の量は、光重合開始剤がラジカルを発生する範囲であれば任意であるが、極端に少ない場合は重合が不完全なため硬化物の耐熱性、機械特性が十分に発現されず、逆に極端に過剰な場合には硬化物の黄変等の光による劣化を生じるので、モノマーの組成及び光重合開始剤の種類、量に合わせて200~400nmの紫外線を好ましくは0.1~200Jの範囲で照射する。使用するランプの具体例としては、メタルハライドランプ、高圧水銀灯ランプ等を挙げることができる。

【0027】なお、硬化をすみやかに完了させる目的で、熱重合を併用してもよい。すなわち光照射と同時に

(6)

9

組成物並びに型全体を通常30～300℃の範囲で加熱する。この場合は重合をよりよく完結するためにラジカル重合開始剤を添加してもよいが、過剰な使用は複屈折の増大と色相の悪化をもたらす。熱重合開始剤の具体例としてはベンゾイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ(2-エチルヘキサノエート)等が挙げられ、使用量はモノマー100重量部に対して1重量部以下が好ましい。更に、光照射によるラジカル重合を行った後、硬化物を加熱することにより重合反応の完結及び重合時に発生する内部歪を低減することも可能である。加熱温度は、硬化物の組成やガラス転移温度に合わせて適宜選択されるが、過剰な加熱は硬化物の色相悪化をもたらすため、ガラス転移温度付近かそれ以下の温度が好ましい。

【0028】光硬化性樹脂よりなる透明基板の成形方法は、少なくとも一面が活性エネルギー線を透過可能な2枚の相対する平板(以下「成型型」という。)を用いスペーサー等によりキャビティを形成させ周辺部をシールしてなる注入型に光硬化性樹脂を注入し、活性エネルギー線を照射して光硬化性樹脂を硬化させる。成型型の材質は、硬化後のシートの表面から、好ましくは研磨ガラスを用い、光硬化性樹脂を硬化させるに充分な活性エネルギー線の透過性を持ち、熱等により容易にその形状を変形させないものであればよい。また、研磨ガラスと同等な表面性を得られるアクリル板等のプラスチック等が挙げられる。

【0029】また、必要により成型型上に剥離剤等の塗布、又は剥離層を設け硬化後の光硬化性樹脂シートを成型型より除去し易くする処理を行うこともできる。用いる剥離剤、剥離層、その塗布、については特に限定するものではないが、光硬化樹脂を硬化させるに充分な活性エネルギー線の透過性を持つ物質であり、更に、光硬化性樹脂を硬化させるための活性エネルギー線や、硬化時に発生する熱等により容易にその形成状態を変形しない物質であり、ガラス表面並の平面性を得られる物質であればよい。

【0030】活性エネルギー線は光硬化性樹脂を硬化させるものであり、例えば、紫外線等が挙げられる。活性エネルギー線の照射量は用いる光硬化性樹脂を硬化させる量であればよい。キャビティを形成させるスペーサー等については、特に限定しないが、所望のシート厚さが得られるものであればよい。例えば、シリコンゴム等のゴム製、金属製の板もしくは棒状、テフロン等の樹脂製の板もしくは棒状が挙げられる。

【0031】次に、本発明の透明導電性シートの第2の必須構成層である導電膜を形成する導電物質としては、酸化インジウム、酸化スズ、金、銀、銅、ニッケル等が挙げられ、これらは単独又は2種以上を混合して使用することができる。このうち、通常、酸化インジウムを99～90%と酸化スズ1～10%との混合物よりなるイ

10

ンジウムスズオキシドが(以下「ITO」という。)透明性と導電性のバランスの面から特に好ましい。透明導電膜を形成する方法は、従来から公知の真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、化学蒸着法等を用いて行うことができるが、このうち、スパッタリング法が密着性の点から特に好ましい。かかる導電膜の厚さは通常50～200nmの範囲が透明性及び導電性のバランスから好ましい。

【0032】更に、本発明の透明導電性シートの第3の必須構成層であるガスバリア膜を形成する無機酸化物は、金属、非金属、亜金属の酸化物であり、具体例としては、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化カルシウム、酸化カドミウム、酸化銀、酸化金、酸化クロム、珪素酸化物、酸化コバルト、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化チタン、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、酸化白金、酸化パラジウム、酸化ビスマス、酸化マグネシウム、酸化マンガン、酸化モリブデン、酸化バナジウム、酸化バリウム等が挙げられるが、珪素酸化物、酸化アルミニウムが、高度な酸素ガスバリア性、水蒸気バリア性及び透明性とを兼ね備え、かつ、工業的に安価であるので特に好ましい。かかる珪素酸化物、酸化アルミニウムは各々単独で使用してもよいし、混合物として使用してもよい。なお、無機酸化物には、微量の金属、非金属、亜金属単体やそれらの水酸化物、また、可撓性を向上させるために適宜炭素又はフッ素が含まれていてもよい。

【0033】以上のガスバリア膜の厚さは特に制限はなく、無機酸化物の種類等によっても異なるが、酸素ガスバリア性及び水蒸気バリア性、更には経済性を考慮すると、膜の厚さは5～50nmが好ましい。更に高度な酸素ガスバリア性や水蒸気バリア性を得るためには膜の厚さを厚くすればよいが、膜の厚さが5nm未満では膜が島状になって膜が形成されない箇所が生ずる可能性があり均一な膜が得られない傾向があるので余り好ましくない。

【0034】また、以上のガスバリア膜を構成する無機酸化物の粒子の平均粒子径は20nm以下であることが好ましい。粒径が20nm以下になると酸素ガスバリア性及び水蒸気バリア性が向上するが、その理由として、膜中で粒子が高密度で充填し、基材フィルムの表面凹凸を隙間なく効率的に被覆できるようになるためと推定される。また、ここでの膜の粒子の粒径とは、膜を形成する平均的粒子の粒子径を意味するものであり、その下限は特に限定はないが、平均粒径は小さいほど望ましく、好ましくは15nm以下、特に好ましくは10nm以下である。なお、ここでの膜を構成する粒子の平均粒径とは、基材のシート上に形成された膜を構成する無機酸化物の各粒子の平均粒径を意味し、蒸着前の無機粒子の平均粒径を意味するものではない。

【0035】また、ガスバリア膜のガスバリア性に影響

(7)

11

を与える因子として偏平率がある。かかる偏平率とは粒子の偏平化の度合いが大きいを示す指標であって、ガスバリア膜を構成する無機酸化物の粒子の平均偏平率が通常0.15以下、好ましくは0.10以下であることが望ましい。かかる平均偏平率が小さいと、膜中の粒子がより隙間なく緻密に充填され易いため、より高度な酸素ガスバリア性及び水蒸気バリア性を発現するものと推定される。

【0036】以上のガスバリア膜を構成する粒子の平均粒子径と平均偏平率は、原子間力顕微鏡（以下「AFM」という。）により測定したAFM凹凸像を解析することにより求めることができる。なお、かかる測定は、ガスバリア膜表面、あるいは、ガスバリア膜表面上に更に導電膜などの他の層を積層して最終の透明導電性シートとする場合は他の層を積層する前のガスバリア膜表面について行う。AFMとしては、Digital Instruments社、セイコー電子工業社、Topometrix社等から市販されている装置をそのまま使用することができる。この場合、Q. Zong, D. Innis, K. Kjoller and V. B. Eli 20 ngs, Surf. Sci. Letter, (1993) Vol. 290, p688~692に説明のある共振モードに相当する測定モードが採用される。例えば、Digital Instruments社製の装置NanoScope(c)を使用した場合にはタッピングモードで、また、セイコー電子工業社製SPI3700を使用した場合にはダイナミックフォースモードで測定を実施するとよい。

【0037】膜表面の粒子の偏平率は、例えば、セイコー電子工業製SPI3700を使用した場合は、それにより測定したAFM凹凸像について、基材のプラスチックフィルムに由来する大きな凹凸やうねりを平滑化処理として、該AFM装置に付属のソフトウェアで3次の傾斜自動補正処理を行い、次いで、任意に選択した1~数個の粒子について、装置付属のソフトウェアでライン解析を行い、粒子の断面データから、粒子の底面半径 r と粒子の高さ z を求め、 z/r を計算する。ここで *

【0043】

$$r = [(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2]^{1/2} \quad \dots [3]$$

※ ※ 【数4】

$$z = |z_1 - z_2|$$

...[4]

【0044】更に、ガスバリア膜のガスバリア性に影響を与える因子としては、膜表面はできるだけ平坦である方がガスバリア性の向上という点で好ましい。ガスバリア膜表面、あるいは、導電膜などの他の層を積層して最終の透明導電性シートとする場合は他の層を積層する前のガスバリア膜表面で測定される粗さ R_{ms} が3.5nm以下、特に2.0nm以下であることが望ましい。

【0045】膜表面の粗さの測定では、膜表面を $1\mu m \times 1\mu m$ の面積を測定したAFM凹凸像についてフラット処理を行った後、粗さ解析を行って R_{ms} 粗さの値を

12

*は、同様にして解析した粒子100個分の z/r の平均値を持って、特にガスバリア膜を構成する粒子の平均偏平率と定義した。また、上記で解析した粒子100個分の粒子の底面半径 r の平均値を持って、薄膜を構成する粒子の平均粒径と定義した。

【0038】上記のライン解析において、任意の粒子を選択するときは、異常に大きく又は小さく見える粒子は省き、且つ、選択する粒子の直径を通すように、即ちそれら粒子の頂点と粒子の端を含むようにして解析する線分を設定する。以下図面を用いて説明するに、図1にライン解析する際の $x-y$ 画面の粒子の拡大模式図を、図2にライン解析の線分の断面図を示す。測定点は、それぞれ (x_i, y_i, z_i) 値を持っており、図1において粒子の頂点を $B(x_2, y_2, z_2)$ と粒子の端の点を $A(x_1, y_1, z_1)$ 及び $C(x_3, y_3, z_3)$ とすると、解析する粒子の線分は、下記の式[1]、[2]を満たす断面像を与えるものでなければならない。但し、選択する線分のベースにうねりが存在する場合は、うねりのカットオフ値 (λ_c) 以下のデータを落とした表示を用いてもよい。

【0039】

【数1】

$$|z_1 - z_3| \leq 0.05 z_2 \quad \dots [1]$$

【0040】

【数2】

$$0.9 r_2 \leq r_1 \leq 1.1 r_2 \quad \dots [2]$$

【0041】ここで、膜表面の粒子の底面半径 r と粒子の高さ z は、点Aと点B、または点Cと点Bの2点間のどちらかを選択し、解析する。ここでは点Aと点Bを用いて説明するに、膜表面の粒子の底面半径 r は、点Aと点Bの距離であり、下記式[3]で表される値(nm)である。また、膜表面の粒子の高さ z は、点Aと点B、または点Cと点Bの2点間の高低差であり、下記式[4]で表される値(nm)である。

【0042】

【数3】

求める。ここに、フラット処理とは、2次元データにつき、基準面に対して1次、2次又は3次元の関数で傾きの補正を処理することをいい、粗さ解析により求めた粗さ R_{ms} は以下の式[5]により求めることができる。式[5]において、 $Z_i = f(x, y)$ で、 x, y の座標は0から511の512点ずつ、即ち、 $N = 512 \times 512$ 、約25万点での高さ(粗さ)の粗さ R_{ms} である。

【0046】

【数5】

(8)

$$R_{ms} = \sqrt{\frac{\sum_i (Z_i - Z_{ave})^2}{N}}$$

--- [5]

【0047】以上のガスバリア膜を形成する方法としては、膜を構成する粒子の平均粒子径、平均偏平率、更には膜表面の粗さ R_{ms} が好ましい範囲となるようにに公知の蒸着方法の条件を最適化すればよい。具体的な蒸着方法としては、抵抗加熱法、高周波誘導加熱法、電子ビーム照射加熱法又はレーザー加熱法による真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、CVD法等が採用できる。また、薄膜を形成する蒸着材料としては、金属単体や無機酸化物又はそれらの混合物が使用でき、金属単体の場合は、酸素ガスを導入することにより、形成された薄膜が無機酸化物となる。

【0048】以上のように説明してきた本発明の硬化性樹脂シートに、無機酸化物から成るガスバリア膜と導電膜とを積層してなる透明導電性シートの層構成については特に制限はなく、硬化性樹脂シートと導電膜との間にガスバリア膜を形成してなるシートや、ガスバリア膜と導電膜との間に硬化性樹脂シートを形成してなるシートが例示される。硬化性樹脂シートとガスバリア膜との間、ガスバリア膜と導電膜との間、及び導電膜と硬化性樹脂シートとの間の密着性を向上するために従来公知のコート剤等を塗布して使用することもできる。

【0049】硬化性樹脂よりなるシートの背向する表面上に、例えば傷防止のためのハードコート層としてアクリル系樹脂等で膜付けしてもよい。また、コロナ放電処理、火炎処理、プラズマ処理、グロー放電処理、粗面化処理、薬品処理等の従来公知の方法による表面処理や、薄膜とシートとの密着性を向上させるためにアンカーコート処理などを行うことができる。かかる処理は、シートの製造途中又は製造された後の二次加工処理等により行うことができる。

【0050】アンカーコート処理によれば、ガスバリア膜あるいは導電膜とシートとの密着性を向上させることができるが、その結果として良好なガスバリア性あるいは導電性が発現しやすくなるという傾向がある点でも望ましいといえる。アンカーコート層の厚さは、シートの表面凹凸に合わせ、0.005~5 μm の範囲とするのが好ましい。0.005 μm 未満では、塗布むらが生じやすく、一方、5 μm を越えると層間の密着性が悪くなる傾向があるのであまり好ましくない。アンカーコート剤としては、ポリエステル樹脂、イソシアネート樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、エチレンビニルアルコール樹脂、ビニル変性樹脂、エポキシ樹脂、変性スチレン樹脂、変性シリコン樹脂及びアルキルチタネート等を単独あるいは2種以上を併せて使用することができる。また、これらには従来公知の添加剤を加えることもでき

14

る。

【0051】本発明の透明導電性シートの物性は特に限定されるものではないが、以下のような範囲の物性を有するものが好ましい。まず、透明導電性シートの厚さは、0.1~2.0 mm が好ましい。透明導電性シートは曲げ弾性率が比較的大きいが、0.1 mm 未満ではシートが自重によりたわみ易く、従来のガラス製基板を使用した液晶ディスプレイの製造プロセスが使用できない傾向があり、2.0 mm を超えると従来の1.5~0.7 mm のガラス基板と同じ重量となり、軽量化の目的からはずれてしまうのであまり好ましくない。

【0052】透明導電性シートの透明性の基準として、550 nm の光の波長での光線透過率が75%以上、特に80%以上であることが好ましい。光線透過率が75%未満ではカラー表示等の用途においては、画面が暗くなるため使用でき難くモノクロ表示素子のみの用途にしか使用できない恐れがある。透明導電性シートの複屈折率としては、20 nm 以下、特に10 nm 以下が好ましい。20 nm よりも大きいと表示パネルとした場合、表示画面の色ムラが生じる恐れがある。

【0053】透明導電性シートの導電膜表面粗度 R_a は、0.05 μm 以下、特に0.01 μm 以下であることが好ましい。0.05 μm を超えるとTN液晶の表示パネル用の使用には良好であるが、STN液晶表示パネル用ではセルのギャップが均一にできず表示ムラが生じてしまう傾向がある。

【0054】

【実施例】以下、本発明の内容および効果を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り以下の例に限定されるものではない。また、実施例及び比較例で得られた透明導電性シートの評価は、以下の方法により測定した。

<膜の厚さ>実施例及び比較例により得られたシートのガスバリア薄膜と導電膜についてはシートの断面を透過型電子顕微鏡（日立製作所製、H-600型）で観察し、薄膜の厚さを測定した。

【0055】<耐薬品性>実施例及び比較例により得られた透明導電性シートを25℃のキシレン中に24時間浸漬後、透明導電性シートの外観、ITO膜の剥離及びヒビの有無について肉眼にて観察し次のように評価した。外観変化のない場合を○、透明導電シートが膨潤、溶解したもの又はITO膜の剥離及びヒビが生じた場合を×とした。

<耐熱性>ビガット軟化試験において、測定条件が、圧子断面積1.0 mm、荷重5 Kg、昇温速度50℃/h、120℃以下で圧子が0.3 mm以上進入したものを×、0.1 mm以下で殆ど進入しなかったものを○とした。

【0056】<複屈折率>複屈折測定装置（オーク製作所製、ADR100）を使用し、632.8 nm の波長

(9)

15

で面内の複屈折率を測定した。

<たわみ>透明導電性シートを20cm×5cmの試験片とし、図3のたわみ量測定器具の押さえ金具から15cm空中に離れた時の水平面から先端のたわんだ距離をたわみ量として測定した。

【0057】<表面抵抗値の測定>三菱化学(株)製の4端子法抵抗測定器(ロレスターMP)を用いて、表面抵抗値を測定した。

<光線透過率>(株)日立製作所の分光光度計を使用し、波長550nmでの透過率を測定した。

【0058】<ITO膜表面の粗さ(Ra)>表面粗さ測定器((株)東京精密製、サーフコーム575A)を用い、ダイヤモンド針(1μmR、90°円錐)、測定長さ0.5mm、カットオフ値0.16mm、測定速度0.06mm/sec及び直線補正の条件で測定した。単位はμm。

【0059】<ガスバリア膜表面の粗さ(粗さRms)>原子間力顕微鏡(AFM)として、Digital Instruments社製のNano Scope(c)を使用し、タッピングモードで、実施例及び比較例で得られた薄膜ガスバリア性フィルムの薄膜面を1μm×1μmの面積を測定したAFM凹凸像についてフラット処理を行った後、粗さ解析を行ってRms粗さを求めた。この際、測定に用いるカンチレバーは、Nano Probe製の磨耗や汚れのない状態のものをを用いた。また、測定する箇所は、フィルム中の滑剤やフィラー等による高さ数10nmの突起及び深さ数10nmの窪みのない箇所とした。

【0060】<ガスバリア膜を構成する粒子の偏平率>原子間力顕微鏡(AFM)として、セイコー電子工業製SPI3700を使用し、ダイナミックフォースモードで、実施例及び比較例で得られた薄膜ガスバリア性フィルムの薄膜面を1μm×1μmの面積をx、y方向とも512分割で測定したAFM凹凸像について、3次の傾斜自動補正処理を行った後、任意の粒子を選択し、ライン解析を行って、薄膜表面の粒子の断面像から粒子の高さzと粒子半径rを解析し、z/rを求めた。そして、粒子100個分のz/rの平均値を、ガスバリア薄膜を構成する粒子の偏平率の値とした。この際、測定に用いるカンチレバーは、磨耗や汚れのない状態のものをを用いた。また、測定する箇所は、フィルム中の滑剤やフィラー等による高さ数10nmの突起及び深さ数10nmの窪みのない箇所とした。

【0061】<ガスバリア膜を構成する粒子の平均粒径>上記の膜表面の粒子の偏平率のライン解析の際に測定した粒子100個分のrの平均値として求めた。

<酸素透過率>ASTMD-3985に準拠して、酸素透過率測定装置(モダンコントロール社製、OX-TRAN100)を使用し、温度25℃、相対湿度95%の条件下で測定した。

16

【0062】実施例1

ビスオキシメチルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンジメタクリレート96重量部、ペンタエリスリトールテトラキス(β-チオプロピオネート)4重量部、光開始剤として2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド(BASF社製「ルシリンTPO」)0.05重量部、ベンゾフェノン0.05重量部を均一に混合攪拌した後、脱泡して組成物を得た。この組成物をスぺーサーとして厚さ0.3mmのシリコン板を用いた光学研磨ガラスの型に注入し、ガラス面上にある出力80W/cmのメタルハライドランプにてガラス型面に40J/cm²のエネルギーになるように約20分間照射した。照射後ガラス型を離型し、厚さ約300μmの光硬化性樹脂シートを得た。

【0063】得られたシートに、高周波誘導加熱源(日本真空技術(株)製、最大出力5.04kVA)を用い、加熱出力55%、2×10⁻⁵Torrの真空下でSiO₂(住友シチックス製)を蒸発させ、厚さ35nmの酸化珪素膜を形成させた。次に、酸化珪素膜を形成しない光硬化性樹脂シート面に、スパッタリング法により、厚さ100nmのITO膜を形成し、透明導電性シートを得た。評価結果を表-1と表-2に示す。

【0064】実施例2

p-ビス(β-メタクリロイルオキシエチルチオメチル)ベンゼン100重量部、光開始剤として2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド(BASF社製「ルシリンTPO」)0.05重量部、ベンゾフェノン0.05重量部を均一に混合攪拌した後、脱泡して組成物を得た。この組成物をスぺーサーとして厚さ0.7mmのシリコン板を用いた光学研磨ガラスの型に注入し、ガラス面上にある出力80W/cmのメタルハライドランプにてガラス型面に40J/cm²のエネルギーになるように約20分間照射した。照射後ガラス型を離型し、厚さ約700μmの光硬化性樹脂シートを得た。

【0065】得られたシートに、高周波誘導加熱源で加熱出力80%、2×10⁻⁵Torrの真空下でSiO₂を蒸発させ、厚さ35nmの酸化珪素膜を形成させた。次に、酸化珪素膜を形成しない光硬化性樹脂シート面に、スパッタリング法により、厚さ80nmのITO膜を形成し、透明導電性シートを得た。評価結果を表-1と表-2に示す。

【0066】実施例3

ビスオキシメチルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンジメタクリレート98重量部、ペンタエリスリトールテトラキス(β-チオプロピオネート)2重量部、光開始剤として2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド(BASF社製「ルシリンTPO」)0.05重量部、ベンゾフェノン0.05重量部を均一に混合攪拌した後、脱泡して組成物を得た。

(10)

17

この組成物をスペーサーとして厚さ0.08mmのシリコン板を用いた光学研磨ガラスの型に注入し、ガラス面上にある出力80W/cmのメタルハライドランプにてガラス型面に40J/cm²のエネルギーになるように約20分間照射した。照射後ガラス型を離型し、厚さ約700μmの光硬化性樹脂シートを得た。

【0067】得られたシートに、高周波誘導加熱源で加熱出力55%、 1×10^{-4} Torrの真空中でSiO₂を蒸発させ、厚さ35nmの酸化珪素膜を形成させた。次に、酸化珪素膜を形成しない光硬化性樹脂シート面に、スパッタリング法により、厚さ100nmのITO膜を形成し、透明導電性シートを得た。評価結果を表-1と表-2に示す。

【0068】実施例4

厚さ35nmの酸化珪素膜を形成させる条件として、加*

表-1

	シートの厚さ (mm)	耐薬品性	耐熱性	複屈折率 (nm)	たわみ (cm)	抵抗値 Ω/□	光線透過率 (%)	ITO膜表面粗度 (μm)
実施例1	0.30	○	○	5.0	1.3	30	83	0.009
実施例2	0.70	○	○	5.6	0.8	30	78	0.018
実施例3	0.70	○	○	3.5	5.3	33	82	0.008
比較例1	0.50	×	○	285	>10	62	83	0.019
比較例2	0.30	○	○	5.0	1.3	30	82	0.009

【0070】

※ ※ 【表2】

表-2

	膜表面の粗さRms (nm)	膜粒子の平均粒径 (nm)	膜粒子の平均偏平率	酸素透過率
実施例1	0.6	11.8	0.073	1.2
実施例2	0.5	12.5	0.052	2.0
実施例3	0.7	12.3	0.082	1.6
実施例4	1.1	9.5	0.16	8
比較例2	—	—	—	>20

注) 上記表-1において、酸素透過率の単位は(cc/m²・24hr・atm)である。

【0071】

【発明の効果】本発明の透明導電性シートは、剛性、ガスバリア性、耐薬品性等に優れており、液晶ディスプレイ等の表示素子や太陽電池変換素子等のシート部品としての使用が期待される。また、ガラス基板を使用したものより軽量で耐衝撃性にも優れているという特別に有利な効果を奏し、産業上の利用価値は極めて大である。に関する。

【図面の簡単な説明】

* 熱出力55%、 7×10^{-4} Torrの真空中でSiO₂を蒸発させた以外は、実施例1と同様の方法により透明導電性シートを得た。評価結果を表-2に示す。

比較例1

ポリカーボネートの500μmのユーピロンシートNF2000(三菱エンジニアリングプラスチック社製)にスパッタリング法により、100nmのITOの膜を形成した。得られたシートの評価結果を表-1に示す。

比較例2

10 酸化珪素膜を積層しない以外は実施例1と同様の方法で透明導電性シートを得た。評価結果を表-1と表-2に示す。

【0069】

【表1】

【図1】 薄膜ガスバリア性フィルムの薄膜を構成する粒子をライン解析する際のx-y画面の粒子の拡大模式図を示す。

【図2】 薄膜ガスバリア性フィルムの薄膜を構成する粒子をライン解析する際の線分の断面図を示す。

【図3】 実施例におけるたわみ量測定器具の側面図である。

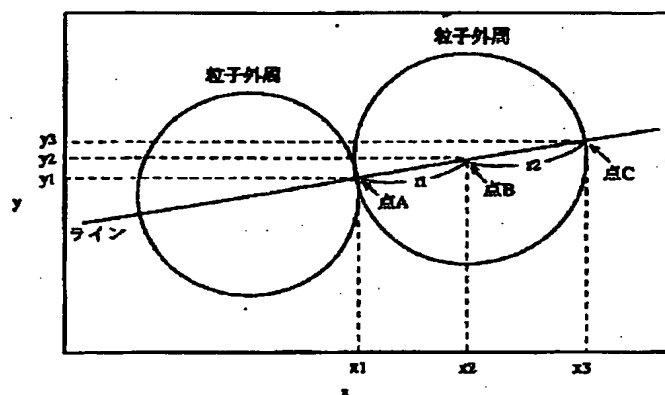
【符号の説明】

(11)

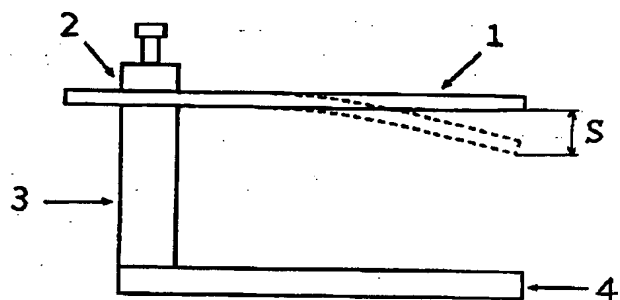
2 押さえ金具
3 支持架台

4 基板
S たわみ量

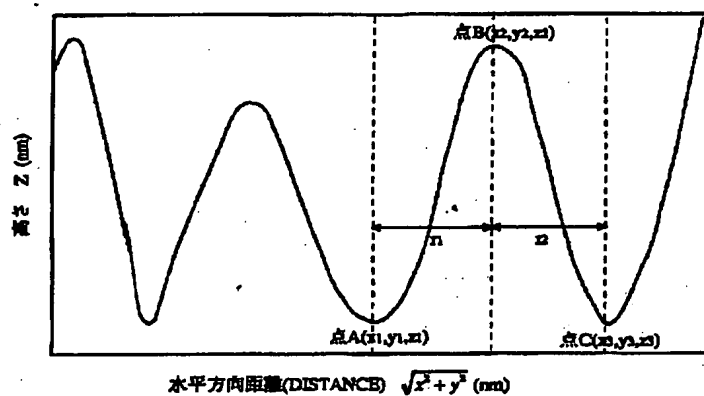
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

F I

C 0 8 F 20/20

C 0 8 F 20/20

20/38

20/38

290/06

290/06

299/02

299/02

G 0 2 F 1/1343

G 0 2 F 1/1343

H 0 1 B 5/14

H 0 1 B 5/14

// G 0 2 F 1/135

G 0 2 F 1/135

A